



(19)

(11) Publication number:

05279551 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 04076759

(51) Intl. Cl.: C08L 59/02 C08K 3/38 C08K 5/06

(22) Application date: 31.03.92

(30) Priority: (43) Date of application publication: 26.10.93 (84) Designated contracting states:	(71) Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD (72) Inventor: KUDO SHUICHI TSUKAHARA HIROSHI (74) Representative:
---	---

(54) POLYOXYMETHYLENE COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition improved in shear strength inherent in polyoxymethylene resin and excellent in impact resistance required of gear material by blending polyoxymethylene homopolymers different in melt flow rate at a specified ratio.

CONSTITUTION: This composition is formed by mixing 5-25wt.% polyoxymethylene homopolymer having a melt flow rate (under the condition E of ASTM-D1238-57T) of 20 to 70 with 95-75wt.% another polyoxymethylene homopolymer having a melt flow rate as defined above of 0.5 to 5. The polyoxymethylene homopolymers are those having the unstable terminals stabilized by an ether or ester linkage, preferably by an ester linkage, and still preferably stabilized by acetylation.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279551

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 59/02	LMP	8215-4 J		
C 0 8 K 3/38	LMN			
5/06	LMM			

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-76759

(22)出願日 平成4年(1992)3月31日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 工藤 修一

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1号 旭化成
工業株式会社内

(72)発明者 塚原 浩

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1号 旭化成
工業株式会社内

(54)【発明の名称】 ポリオキシメチレン組成物

(57)【要約】

【構成】 MFR20～70のポリオキシメチレンホモ
ポリマー5～25重量%と、MFR0.5～5のポリオ
キシメチレンホモポリマー95～75重量%とからなる
組成物。

【効果】 耐衝撃性に優れ、高せん断強度を有するポリ
オキシメチレン組成物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) メルトフローレート (ASTM D-1238-57T E条件) 20~70のポリオキシメチレンホモポリマー 5~25重量%と (B) メルトフローレート 0.5~5のポリオキシメチレンホモポリマー 95~75重量%からなるポリオキシメチレン組成物。

【請求項2】 請求項1記載の組成物 100重量部に対し、窒化ホウ素を $0.5 \times 10^{-4} \sim 50 \times 10^{-4}$ 重量部含むポリオキシメチレン組成物。

【請求項3】 請求項2記載の組成物 100重量部に対し、ポリオキシエチレンステアリルエーテル $C_{18}H_{37}O(C_2H_4O)_nH$ (n は5~50の整数) を 0.005~1重量部含むポリオキシメチレン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐衝撃性に優れ、かつ高せん断強度を有するポリオキシメチレン組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来ポリオキシメチレンは機械強度が高く、かつ剛性、耐クリープ特性、耐溶剤性、摺動性などに優れていることから、例えば自動車、電気製品、機械などの機構部品をはじめ、多くの成形品の材料として幅広く用いられている。しかしながら、ポリオキシメチレン樹脂のもつ耐衝撃性及び、剛性（せん断強度）では、高トルク（高せん断強度）が必要な自動車部品の歯車材料、例えばワイパーギア材などには不十分である。

【0003】 このポリオキシメチレン樹脂の剛性を改良する方法として、従来タルク、マイカ、チタン酸カリウムウイスカーなどの無機充填剤やガラス繊維、カーボンファイバーなどの繊維質充填剤を配合する方法が知られている。しかしながら、無機充填剤や繊維質充填剤を配合したポリオキシメチレン組成物は、剛性は向上するものの、耐衝撃性や伸びが劣るためもろく、歯車材料としては使用しにくいという欠点がある。

【0004】 また、ポリオキシメチレン樹脂の耐衝撃性を改良する方法として、2層構造より成るアクリル系の多層インターポリマーであって第1相（中心層）がエラストマー相、第2相（最外相）が硬質相からなる多相インターポリマーを添加する方法などが知られている。

（特開昭59-136343号公報）しかしながら、2相構造からなるアクリル系多相インターポリマーを添加したポリオキシメチレン組成物は、耐衝撃性は向上するものの、未配合のポリオキシメチレン樹脂よりも機械的強度、特に剛性が低下するなどの問題がある。

【0005】 他方、異種のポリオキシメチレン同士からなる組成物、例えばポリオキシメチレンホモポリマー 70~99.1重量%とポリオキシメチレンコポリマー 30~0.1重量%とからなる高強度、高弾性率の球晶サ

イズ $5 \mu m$ 以下のポリアセタール固溶体（特開昭64-20258号公報）や、それぞれのメルトインデックス比が15以上の分子量の異なる2成分のポリオキシメチレン重合体を混合して流動性を改善したポリアセタール樹脂組成物（特公昭55-39182号公報）も提案されている。しかしながら、これらの先行技術は、耐衝撃性でかつ高せん断強度ポリオキシメチレン組成物についてはまったく言及していない。

【0006】

10 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ポリオキシメチレン樹脂が本来有するせん断強度を向上させ、さらに、歯車材料として要求される耐衝撃性に優れたポリオキシメチレン組成物を提供することを目的となされたものである。

【0007】

20 【課題を解決するための手段】 本発明は、ポリオキシメチレンが有するせん断強度を向上させ、かつ、高い耐衝撃性を有するポリオキシメチレン組成物について鋭意研究を重ねた結果、メルトフローレート（平均分子量）の異なるポリオキシメチレンホモポリマーを所定の割合でブレンドすることにより、その目的を達成しうることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

30 【0008】 すなわち本発明は、(1) (A) メルトフローレート (ASTM D-1238-57T E条件) 20~70のポリオキシメチレンホモポリマー 5~25重量%と (B) メルトフローレート 0.5~5のポリオキシメチレンホモポリマー 95~75重量%からなるポリオキシメチレン組成物、(2) 上記(1)の組成物 100重量部に対し、窒化ホウ素を $0.5 \times 10^{-4} \sim 50 \times 10^{-4}$ 重量部含むポリオキシメチレン組成物、および(3) 上記(2)の組成物 100重量部に対し、ポリオキシエチレンステアリルエーテル $C_{18}H_{37}O(C_2H_4O)_nH$ (n は5~50の整数) を 0.005~1重量部含むポリオキシメチレン組成物に関する。

40 【0009】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明組成物において、(A) および(B) 成分として用いられるポリオキシメチレンホモポリマーとは、ホルムアルデヒド又は、その三量体（トリオキサン）や四量体（テトラオキサン）等の環状オリゴマーを重合して得られるものであり、末端以外は実質上オキシメチレン単体の繰返しからなるものであって不安定末端をエーテル結合またはエステル結合により安定化したものである。好ましくは、エステル結合により安定化したものが好適である。さらに好ましくは、アセチル化により安定化したものが好適である。

50 【0010】 本発明組成物において、(A) 成分として用いられるポリオキシメチレンホモポリマーのメルトフローレートの値 (ASTM D-1238-57T条件 E) は20~70、好ましくは30~50の範囲にある

のが好適である。本発明組成物において、(B)成分として用いられるポリオキシメチレンホモポリマーのメルトフローレートの値(ASTM D-1238-57T条件E)は0.5~5、好ましくは1~4の範囲にあるのが好適である。

【0011】本発明における前記(A)成分のポリオキシメチレンホモポリマーと(B)成分のポリオキシメチレンホモポリマーとの配合割合については、(A)成分と(B)成分との合計重量に基づき(A)成分が5~25重量%及び(B)成分が75~95重量%の範囲であることが必要である。好ましくは、(A)成分が10~18重量%及び(B)成分が82~90重量%の範囲が好適である。

【0012】本発明の組成物(2)で用いられる窒化ホウ素は、上記(1)の組成物100重量部に対し、 0.5×10^{-4} ~ 50×10^{-4} 重量部、好ましくは 5×10^{-4} ~ 20×10^{-4} 重量部である。本発明の組成物(3)で用いられるポリオキシエチレンステアリルエーテルとは、下記の構造式で表され、 $n=5 \sim 50$ の整数、好ましくは $n=10 \sim 30$ である。上記(2)の組成物100重量部に対し、0.005~1重量部、好ましくは、0.01~0.2重量部含まれる。

【0013】 $C_{18}H_{37}O(C_2H_4O)_nH$
本発明組成物の調整方法については特に制限はなく、例えば通常の押出機を用いてペレット同士を混練りしてもよい、ペレット化前の重合パウダー状態で混練りしてもよく、その用途に応じて適当な方法を選択すればよい。好ましくは、押出機を用いる方法が作業環境の点などから最適である。

【0014】また、前記調整の際に、本発明の目的をそこなわない範囲で、所望に応じ各種添加成分、例えば、ポリアミドなどの熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、着色剤、潤滑剤、紫外線吸収剤等の耐候剤、フィラーなどを添加することができる。

【0015】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各物性は次に示す方法に従って求めた。

(1) ポリオキシメチレンのメルトフローレート値(MFR値)

ASTM D-1238-57T E条件に準拠し求めた。

(2) ポリオキシメチレンのせん断強度の値

ASTM D-732 条件に準拠し求めた。

(3) ポリオキシメチレンの衝撃強度値(ノッチ付リバーアイゾット衝撃強度値)

ASTM D-256 E条件(ハンマー重量=2.26kgf)に準拠して求めた。

【0016】

【実施例1~15】異なるMFR値をもつポリオキシメチレンホモポリマー(A)と(B)を、表1に示す割合でブレンドした後、200℃に設定した押出機で混練りしてペレット化した。これを、200℃設定にて射出成形した成形品について、せん断強度、ノッチ付リバーアイゾット衝撃強度を測定した。その結果を表1に示す。

【0017】本発明の組成物は、高いせん断強度を有し、かつ、衝撃強度に優れることを示している。

【0018】

【実施例16、17】異なるMFR値をもつポリオキシメチレンホモポリマー(A)と(B)、および窒化ホウ素を表2に示す割合でブレンドしたのち、200℃に設定した押出機で混練りしてペレット化した。これを200℃設定で射出成形した成形品について、せん断強度、ノッチ付リバーアイゾット衝撃強度を測定した。結果を表2に示す。

【0019】

【実施例18】異なるMFR値をもつポリオキシメチレンホモポリマー(A)と(B)、窒化ホウ素、およびポリオキシエチレンステアリルエーテルを表2に示す割合でブレンドしたのち、200℃に設定した押出機で混練りしてペレット化した。これを200℃設定で射出成形した成形品について、せん断強度、ノッチ付リバーアイゾット衝撃強度を測定した。結果を表2に示す。

【0020】

【比較例1~3】表2に示すMFR値を有するポリオキシメチレンホモポリマーを200℃設定にて射出成形した成形品について、せん断強度、ノッチ付リバーアイゾット衝撃強度を測定した。その結果を表2に示す。高MFR値(低分子量)を有するポリマーほど衝撃強度は高いが、せん断強度は低い。逆に、低MFR値(高分子量)側になるほど衝撃強度は低く、せん断強度は高いことを示している。

【0021】

【比較例4~6】表3に示すMFR値を有するポリオキシメチレンホモポリマーに、剛性改良のため、繊維質充填剤 カーボンファイバー(旭日本カーボンファイバー株製 A6000 カット長=6mm 繊維径=7 μ)5重量%をブレンドした後、200℃に設定した押出機で混練りしてペレット化した。これを、200℃設定にて射出成形した成型品について、せん断強度、ノッチ付リバーアイゾット衝撃強度を測定した。その結果を表3に示す。

【0022】いずれの比較例においても、せん断強度の向上はみられず、耐衝撃性もポリオキシメチレン本来の値より低い。

【0023】

【比較例7~9】表4のMFR値を有するポリオキシメチレンホモポリマーに、多相インターポリマーを5重量

5

%ブレンドした後、200℃に設定した押出機で混練りしてペレット化した。これを、200℃設定にて射出成形した成形品について、せん断強度、ノッチ付リバースアイゾット衝撃強度を測定した。その結果を表4に示す。

【0024】いずれの比較例においても、衝撃強度の向上はあっても、剛性（せん断強度）はポリオキシメチレン本来の値より低い。

【0025】

【比較例10～12】表5に示したMFR値をもつポリオキシメチレンホモポリマー（A）と（B）を、表5に示す割合でブレンドした後、200℃に設定した押出機*

6

*で混練りしてペレット化した。これを、200℃設定にて射出成形した成形品について、せん断強度、ノッチ付リバースアイゾット衝撃強度を、測定した。その結果を表5に示す。

【0026】

【比較例13～18】表6に示すMFR値を有するポリオキシメチレンコポリマーを、200℃設定にて射出成形した成形品について、せん断強度、ノッチ付リバースアイゾット衝撃強度を測定した。その結果を表6に示す。

【0027】

【表1】

		ポリオキシメチレン組成物				評 価	
		(A) ポリオキシメチレンホモポリマー		(B) ポリオキシメチレンホモポリマー		せん断強度 (kg/cm ²)	ノッチ付リバースアイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)
		MFR (g/10分)	量 (wt%)	MFR (g/10分)	量 (wt%)		
実 施 例	1	23	12	0.6	88	620	300
	2	68	10	0.6	90	630	290
	3	39	18	1.6	82	650	330
	4	65	15	2	85	620	310
	5	39	5	1.6	95	640	320
	6	39	15	1.6	85	650	330
	7	39	20	1.6	80	630	310
	8	22	12	4.2	88	620	290
	9	67	10	4.2	90	630	290
	10	39	10	4.5	90	630	300
	11	23	7	0.6	93	620	310
	12	25	20	0.7	80	630	310
	13	67	7	4.3	93	630	300
	14	69	20	4.2	80	630	290
	15	69	20	1.5	80	620	290

【0028】

【表2】

7

8

		ポリオキシメチレン組成物				窒 化 ホウ素 (重量部)	ポリオキシメチレン ステアリルエーテル C ₁₈ H ₃₇ O (C ₂ H ₄ O) _n H n=20 (重量部)	評 価	
		(A) ポリオキシ メチレンホモポリマー		(B) ポリオキシ メチレンホモポリマー				せん断 強 度 (kg/cm ²)	ノッチ付 リバー ス アイゾット 衝撃強度 (kg・cm/cm)
		MFR (g/10分)	量 (wt%)	MFR (g/10分)	量 (wt%)				
実 施 例	16	23	12	0.6	88	5×10 ⁻⁴	—	630	310
	17	68	10	0.6	90	1×10 ⁻⁴	—	640	290
	18	39	18	1.6	82	5×10 ⁻⁴	0.08	660	340

【0029】

【表3】

		ポリオキシメチレン ホモポリマー		評 価	
		MFR (g/10分)	量 (wt%)	せん断 強 度 (kg/cm ²)	ノッチ付リバー ス アイゾット 衝撃強度 (kg・cm/cm)
比 較 例	1	39	100	590	150
	2	10	100	580	200
	3	1.6	100	570	250

【0030】

【表4】

		ポリオキシメチレン組成物			評 価	
		ポリオキシメチレンホモポリマー MFR (g/10分)	量 (wt%)	カーボンファイバー A6400 量 (wt%)	せん断 強 度 (kg/cm ²)	ノッチ付リバー ス アイゾット 衝撃強度 (kg・cm/cm)
比 較 例	4	39	95	5	590	50
	5	10	95	5	580	60
	6	1.6	95	5	570	60

【0031】

【表5】

		ポリオキシメチレン組成物			評 価	
		ポリオキシメチレンホモポリマー MFR (g/10分)	量 (wt%)	多相インター ポリマー 量 (wt%)	せん断 強 度 (kg/cm ²)	ノッチ付リバー ス アイゾット 衝撃強度 (kg・cm/cm)
比 較 例	7	39	95	5	400	170
	8	10	95	5	380	220
	9	1.6	95	5	370	300

【0032】

【表6】

		ポリオキシメチレン組成物				評 価	
		(A) ポリオキシ メチレンホモポリマー		(B) ポリオキシ メチレンホモポリマー		せん断 強 度 (kg/cm ²)	ノッチ付リバ ースアイゾッ ト衝撃強度 (kg・cm/cm)
		MFR (g/10分)	量 (wt%)	MFR (g/10分)	量 (wt%)		
比 較 例	10	39	30	1.6	70	590	230
	11	39	50	1.6	50	590	180
	12	10	15	1.6	85	580	230

【0033】

【表7】

		ポリオキシメチレン組成物				評 価	
		(C) ポリオキシ メチレンコポリマー		(D) ポリオキシ メチレンコポリマー		せん断 強 度 (kg/cm ²)	ノッチ付 リバース アイゾット 衝撃強度 (kg・cm/cm)
		MFR (g/10分)	量 (wt%)	MFR (g/10分)	量 (wt%)		
比 較 例	13	25	100	—	—	510	140
	14	9	100	—	—	500	190
	15	2	100	—	—	480	230
	16	35	30	2	70	480	230
	17	50	70	2	30	490	230
	18	25	20	1	80	490	220

【0034】

【発明の効果】本発明のポリオキシメチレン組成物は、メルトフローレート（平均分子量）の異なるポリオキシメチレンホモポリマーを特定の割合でブレンドすることにより、ポリオキシメチレンが有するせん断強度を向上

させ、かつ、耐衝撃性を改良したものであって、例えば、高せん断強度で耐衝撃性の必要な歯車材料などに好適に用いられる。特に自動車部品で使用されるワイパーモーターギアに適している。

【手続補正書】

【提出日】平成4年6月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】

【比較例1～3】表3に示すMFR値を有するポリオキシメチレンホモポリマーを200℃設定にて射出成形した成形品について、せん断強度、ノッチ付リバースアイゾット衝撃強度を測定した。その結果を表3に示す。高MFR値（低分子量）を有するポリマーほどせん断強度

は高いが、衝撃強度は低い。逆に、低MFR値（高分子量）側になるほどせん断強度は低く、衝撃強度は高いことを示している。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】

【比較例4～6】表4に示すMFR値を有するポリオキシメチレンホモポリマーに、剛性改良のため、繊維質充填剤 カーボンファイバー（旭日本カーボンファイバー

株製 A6000 カット長=6mm 繊維径=7 μ)
5重量%をブレンドした後、200℃に設定した押出機
で混練りしてペレット化した。これを、200℃設定に
て射出成形した成形品について、せん断強度、ノッチ付
リバースアイゾット衝撃強度を測定した。その結果を表
4に示す。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】いずれの比較例においても、せん断強度の
向上はみられず、衝撃強度もポリオキシメチレン本来の
値より低い。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】

【比較例7~9】表5のMFR値を有するポリオキシメ
チレンホモポリマーに、多相インターポリマーを5重量
%ブレンドした後、200℃に設定した押出機で混練り
してペレット化した。これを、200℃設定にて射出成
形した成形品について、せん断強度、ノッチ付リバース
アイゾット衝撃強度を測定した。その結果を表5に示

す。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【比較例10~12】表6に示したMFR値をもつポリ
オキシメチレンホモポリマー(A)と(B)を、表6に
示す割合でブレンドした後、200℃に設定した押出機
で混練りしてペレット化した。これを、200℃設定に
て射出成形した成形品について、せん断強度、ノッチ付
リバースアイゾット衝撃強度を測定した。その結果を表
6に示す。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】

【比較例13~18】表7に示すMFR値を有するポリ
オキシメチレンコポリマーを、200℃設定にて射出成
形した成形品について、せん断強度、ノッチ付リバース
アイゾット衝撃強度を測定した。その結果を表7に示
す。